

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-061313  
(43)Date of publication of application : 05.03.1999

---

(51)Int.CI. C22C 23/00  
B22F 1/00  
C22C 1/00  
C22C 45/00  
H01M 4/38

---

(21)Application number : 09-244733

(71)Applicant : HIROSHIMA PREF GOV SANGYO  
GIJUTSU SHINKO KIKO  
RES DEV CORP OF JAPAN  
FUJII HIRONOBU  
ORIMO SHINICHI  
MUNEHIRO SHUKO

(22)Date of filing : 25.08.1997

(72)Inventor : FUJII HIRONOBU  
ORIMO SHINICHI  
MUNEHIRO SHUKO  
HIGUCHI KOICHI  
FUNAKI KEIJI  
YAMAMOTO KENICHI

---

## (54) MAGNESIUM-BASE HYDROGEN STORAGE COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a hydrogen storage composite material capable of allowing a large amt. of hydrogen to enter into solid soln. at a relatively low temp. by forming a quasi-stable amorphous region having the same compsn. as Mg-base crystal regions near the interfaces between the crystal regions and imparting a fine structure on nanometer scale.

**SOLUTION:** A 1st hydrogen storage alloy contg. at least Mg such as an Mg-Ni alloy is crushed optionally in combination with a 2nd hydrogen storage alloy such as a rare earth metal-Ni alloy and/or a transition metal such as Fe, Co, Ni or Cu and mechanical treatment such as mechanical grinding, mechanical alloying or forging is carried out. A quasi-stable amorphous region having the same compsn. as Mg-base crystal regions is formed near the interfaces between the crystal regions, a fine structure on nanometer scale is imparted and the objective Mg-base hydrogen storage composite material capable of repeatedly occluding and discharging hydrogen is obtd. A large quantity of hydrogen is allowed to enter into solid soln. and occluded in the composite material at about  $\leq 200^{\circ}$  C.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.08.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.07.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3520461  
[Date of registration] 13.02.2004  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-12575  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 10.08.2000  
[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-61313

(43)公開日 平成11年(1999)3月5日

(51)Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	F I
C 22 C 23/00	C 22 C 23/00	
B 22 F 1/00	B 22 F 1/00	E
C 22 C 1/00	C 22 C 1/00	N
45/00	45/00	
H 01 M 4/38	H 01 M 4/38	A
	審査請求 有	請求項の数 7 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-244733

(71)出願人 596063056

財団法人広島県産業技術振興機構

広島県広島市中区千田町3丁目7-47

(22)出願日 平成9年(1997)8月25日

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71)出願人 597129562

藤井 博信

広島県東広島市高屋高美が丘5丁目2-2  
-606

(74)代理人 弁理士 三原 靖雄

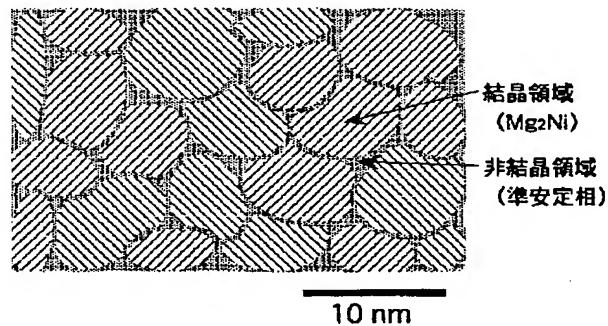
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 マグネシウム系水素吸蔵複合材料及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】水素吸蔵合金からなる結晶領域と、それを取り囲むマグネシウムを含んだ水素吸蔵合金からなる非結晶領域とを、ナノメートル・スケールで微細構造化することにより、従来のマグネシウムを含む水素吸蔵合金に比べて水素の放出開始温度が低く、かつ水素固溶量が多いマグネシウム系水素吸蔵複合材料を得る。

【解決手段】出発原料としたMg<sub>2</sub>Ni(粗粉碎)を鋼製ボールとともに鋼製ボールミル容器に入れ、1 MPa のアルゴンガスで置換する。そして、この容器を遊星型ボールミル装置にセットし、400rpmで20h ミリング処理を施し、Mg<sub>2</sub>Ni 結晶領域とMg<sub>2</sub>Ni組成の非結晶領域(準安定相)とにナノメートル・スケールで微細構造化する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネシウム系水素吸蔵複合材料において、マグネシウムを含有する結晶領域とその界面近傍に生成した準安定な非結晶領域が、同一組成を有し、かつ、ナノメートル・スケールで微細構造化していることを特徴とするマグネシウム系水素吸蔵複合材料。

【請求項2】 少なくともマグネシウムを成分元素として含有する第1の水素吸蔵合金、第1の水素吸蔵合金と遷移金属元素、第1と第2の水素吸蔵合金、又は第1及び第2の水素吸蔵合金と遷移金属元素のうち、いずれかを出発原料として粗粉碎し、機械的処理を施して複合し、かつ、構造制御することにより得られる複合材料であって、以下の構造上の性質を有していることを特徴とするマグネシウム系水素吸蔵複合材料。

(a) マトリックスが非結晶又は非晶質である。

(b) マトリックス中に、第1の水素吸蔵合金および/または複合化反応に寄与しなかった残余の第2の水素吸蔵合金ないしは遷移金属元素からなる結晶領域と、第1の水素吸蔵合金からなる結晶領域の界面近傍に生成した同一組成の非結晶領域を有する。

(c) 結晶及び非結晶からなる領域がナノメートル・スケールの微細構造を有する。

【請求項3】 第1の水素吸蔵合金からなる結晶領域が単結晶相であり、非結晶領域が短距離秩序をもつ準安定相である請求項2記載のマグネシウム系水素吸蔵複合材料。

【請求項4】 第1の水素吸蔵合金がMg-Ni系合金であり、第2の水素吸蔵合金がミッショメタルを含む稀土類-Ni系合金であり、遷移金属元素がFe、Co、Ni及びCuからなる群から選ばれる一又は複数の元素である請求項2記載のマグネシウム系水素吸蔵複合材料。

【請求項5】 少なくともマグネシウムを成分元素として含有する第1の水素吸蔵合金、第1の水素吸蔵合金と遷移金属元素、第1と第2の水素吸蔵合金、又は第1及び第2の水素吸蔵合金と遷移金属元素のうち、いずれかを出発原料として粗粉碎し、機械的処理を施して複合するとともに、第1の水素吸蔵合金からなる結晶領域及びその界面近傍に生成する非結晶領域をナノメートル・スケールで微細構造化することを特徴とするマグネシウム系水素吸蔵複合材料の製造方法。

【請求項6】 機械的処理がメカニカルラインディング処理ないしはメカニカルアロイング処理又は鍛造処理であり、第1の水素吸蔵合金からなる結晶領域が単結晶相であり、非結晶領域が第1の水素吸蔵合金と同一組成を有する準安定相である請求項5記載のマグネシウム系水素吸蔵複合材料の製造方法。

【請求項7】 第1の水素吸蔵合金がMg-Ni系合金であり、第2の水素吸蔵合金がミッショメタルを含む稀土類-Ni系合金であり、遷移金属元素がFe、Co、

Ni及びCuからなる群から選ばれる一又は複数の元素である請求項5記載のマグネシウム系水素吸蔵複合材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マグネシウムを含有する結晶領域とそれを取り囲む同一組成の非結晶領域とをナノメートル・スケールで微細構造化させることで、多量の水素を固溶することができ、かつ、固溶した水素を200℃以下で放出することができる、マグネシウム系水素吸蔵複合材料及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】地球温暖化などの環境問題、化石燃料の枯渇などのエネルギー問題から、近年次世代の代替エネルギーとして水素エネルギーが注目されている。

【0003】こうしたなかで、水素を貯蔵・輸送するには様々な方法が提案されているが、最も安全にかつ容易に実行できる手段として、水素吸蔵合金を活用する方法が考えられる。

【0004】水素吸蔵合金に要求される特性には、一般的に、①水素吸蔵・放出量が多いこと、②適切な温度（室温～150℃程度）で水素吸蔵・放出ができること、③反応速度が速いこと、④耐久性が高いことが挙げられる。

【0005】これらの条件をある程度満たし、実用に使用されている合金には、希土類ニッケル系合金やチタン-マンガン系合金などがある。これらは、そのほとんどがニッケル-水素二次電池の負極材料として用いられているが、その水素吸蔵量は最大でも1.6 mass%と少ない。

【0006】一方、マグネシウムを含んだ水素吸蔵合金は、最大7.6 mass%（マグネシウム単体）もの吸蔵量を持つため、実用に際し非常に魅力的な合金である。しかしながら、このマグネシウムを含んだ水素吸蔵合金は、水素を吸蔵・放出できる温度が250～350℃と高いこと、及びその反応速度が比較的遅いことが実用上大きなネックとなっていた。また、水素固溶相を利用すると、170℃で水素の吸蔵・放出が可能であるが、例えばMg<sub>2</sub>Niの水素固溶相で0.3 mass%とその量が非常に少なく、実用的ではなかった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、上記課題を解消し、実用的に使いやすい200℃以下の温度で、多量の水素を固溶し、その水素を繰り返し吸蔵・放出することができる、マグネシウム系水素吸蔵複合材料及びその製造方法を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】課題を解決するために本発明は、構造制御されたマグネシウム系水素吸蔵複合材料であって、マグネシウムを含有する結晶領域とその界

面近傍に生成した準安定な非結晶領域が、同一組成を有し、かつ、ナノメートル・スケールで微細構造化していることを特徴とするものである。

【0009】また、上記マグネシウム系水素吸蔵複合材料を得るための製造方法であって、少なくともマグネシウムを成分元素として含有する第1の水素吸蔵合金、第1の水素吸蔵合金と遷移金属元素、第1と第2の水素吸蔵合金、又は第1及び第2の水素吸蔵合金と遷移金属元素のうち、いずれかを出発原料として粗粉碎し、機械的処理を施して複合するとともに、第1の水素吸蔵合金からなる結晶領域及びその界面近傍に生成する非結晶領域をナノメートル・スケールで微細構造化することを特徴とするものである。

【0010】ここで、機械的処理はメカニカルグラインディング処理ないしはメカニカルアロイング処理又は鍛造処理であり、第1の水素吸蔵合金からなる結晶領域は単結晶相であり、非結晶領域は第1の水素吸蔵合金と同一組成を有する準安定相である。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について以下説明する。

【0012】本発明材料は、水素吸蔵合金からなる結晶領域と、それを取り囲むマグネシウムを含んだ水素吸蔵合金からなる非結晶領域とを、ナノメートル( $10^{-9}$ m)スケールで微細構造化したマグネシウム系水素吸蔵複合材料であり、少なくともマグネシウムを成分元素として含有する第1の水素吸蔵合金、第1の水素吸蔵合金と遷移金属元素、第1と第2の水素吸蔵合金、又は第1及び第2の水素吸蔵合金と遷移金属元素のうち、いずれかを出発原料として粗粉碎し、機械的処理を施して複合し、かつ、構造制御することにより得られるものである。

【0013】出発原料は、第1の水素吸蔵合金がMg—Ni系合金であり、第2の水素吸蔵合金がミッシュメタルを含む稀土類—Ni系合金であり、遷移金属元素がFe、Co、Ni及びCuからなる群から選ばれる一又は複数の元素である。

【0014】特徴的な以下の組織上の（構造的）性質は、以下のとおりである。

(a) マトリックスが非晶質構造を有する。

(b) 非晶質構造化したマトリックス中に、第1の水素吸蔵合金および／または複合化反応に寄与しなかった残余の第2の水素吸蔵合金ないしは遷移金属元素からなる結晶領域と、該結晶領域の界面近傍に生成する第1の水素吸蔵合金組成からなる非結晶領域を有する。

(c) 結晶及び非結晶からなる領域がナノメートル・スケールの微細構造を有する。

【0015】ここで、結晶領域が単結晶相であり、非結晶領域の一部又は全部が短距離秩序をもつ準安定相である。

【0016】本発明材料における結晶領域の粒径(A[n

m])は、 $0 < A < 30$ であり、好ましくは、 $0 < A < 10$ である。

【0017】一方、この結晶領域を取り囲む非結晶領域の幅(B[nm])は、 $0 < B$ であり、好ましくは、 $2 < B$ である。

【0018】本発明材料の水素吸蔵・放出反応は、結晶領域の水素吸蔵・放出反応に伴って非結晶領域からの水素吸蔵・放出反応が同時に生じるものである。

【0019】これは、結晶格子レベルでの構造、あるいは水素原子が感じるポテンシャルエネルギーの整合性がとれていることによる。

【0020】すなわち、結晶格子レベルでの構造の整合性がとれていることで、水素吸蔵・放出反応の際に起こる結晶領域あるいは非結晶領域の膨張・収縮に伴い、吸蔵・放出される水素原子は弾性的な作用を受け、吸蔵・放出反応が促進される。また、水素原子が感じるポテンシャルエネルギーの整合性がとれていることで、水素吸蔵・放出の際には水素原子がよりスムーズにこれらの領域間を行き来できる。このことは、非晶質領域を有する場合（マトリックスが非晶質構造化している場合）も同様である。【後述の実施例2及び3】

【0021】なお、結晶格子レベルでの構造の整合性とは、結晶領域の規則的な原子配列から非結晶領域のランダムな原子配列へと連続的に変化していることを意味し、水素原子が感じるポテンシャルエネルギーの整合性とは、一方から他方の領域、あるいはその逆へ水素原子が拡散する際に、その拡散状態を妨げるようなエネルギー障壁がないことを意味する。

【0022】材料組成については、結晶領域及び非結晶領域がともにマグネシウムを含んだ水素吸蔵合金（組成）であるか（後述の実施例1）、これにマグネシウムを含まない水素吸蔵合金および／または遷移金属元素（Fe、Co、Ni及びCu）からなる結晶領域が混じってもよい（後述の実施例2及び3）。この場合、マトリックスは非晶質構造化している。いずれの場合でも、結晶領域が水素吸蔵・放出反応の促進機能を担い、非晶質構造化したマトリックスを含むマグネシウムを含んだ非結晶領域が高容量な水素吸蔵機能を担うものである。

【0023】ここで、本発明において重要視している非結晶領域は、結晶と同一組成の短距離秩序を持つ準安定相であって、マグネシウムを含有する結晶領域を取り囲むように（結晶界面近傍に）生成するものである。この準安定相は、構造的に原子配列が完全にはランダムではなく、単位結晶格子レベルの短距離の秩序を持った相である。また、本発明材料の非晶質領域（後述の実施例2及び3におけるマトリックス）は、その原子配列が完全にランダムな状態の相である。このような非結晶（非晶質含む）の領域は、結晶領域にはない高容量の水素吸蔵量を持つ。

【0024】本発明材料は、結晶領域が持つ水素吸蔵・

放出反応の促進機能と、非結晶領域が持つ高容量な水素吸蔵機能を互いに活かし合うことにより、多量の水素を固溶することができ、かつ、固溶した水素を200 °C以下で同時に放出することができるという水素化特性を有する。

【0025】また、本発明材料の製造に関する特徴的構成は、出発原料を粗粉碎し、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気中で機械的処理（高エネルギー型ボールミルである遊星型ボールミル装置によるメカニカルグラインディング処理ないしはメカニカルアロイング処理）を施して複合するとともに、そのミリング条件により構造を制御することである。

【0026】なお、得られた複合材料の微細構造は、X線回折測定、電子顕微鏡観察を組み合わせることによって解析することができる。特に、本発明のような微細構造を有することに特徴がある複合材料の場合には、原子レベルでその構造を解析できる透過型電子顕微鏡観察が有効である。また、その水素吸蔵・放出特性は、示差熱／熱重量分析によって評価することができる。

#### 【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例について添付図面を参照しながら詳細に説明する。

【0028】<実施例1>第1実施例材料は、水素吸蔵合金として知られているMg<sub>2</sub>Niを出発原料にし、Mg<sub>2</sub>Ni結晶領域とMg<sub>2</sub>Ni組成の非結晶領域とにナノメートル・スケールで微細構造化した複合材料である。あわせて材料の水素化特性を調べている。

【0029】Mg<sub>2</sub>Ni(粗粉碎)を鋼製ボールとともに鋼製ボールミル容器に入れ、1 MPaのアルゴンガスで置換する。そして、この容器を遊星型ボールミル装置にセットし、400 rpmで20 hミリング処理を行った。

【0030】得られた複合材料（以下、材料1。）の透過型電子顕微鏡視野での構造模式図を図1に示す。

【0031】図からみてとれるように、3～20ナノメートルの粒径をもつMg<sub>2</sub>Ni結晶領域と、それを2～3ナノメートルの幅をもった非結晶領域（結晶領域の合金組成と同じ）が取り囲んでいることが分かる。

【0032】図2に材料1の示差熱分析によるデータプロットを示すように、非結晶領域は、結晶化を示す明確な発熱ピークを示さず、微細構造の緩和によるブロードな発熱ピークのみを示すことから、非晶質領域ではなく、短距離秩序を持った準安定領域であることが分かる。

【0033】そこで、この材料1を1 MPaの水素ガス中、80°Cで保持し、水素を吸蔵させた。

【0034】図3に材料1の粉末X線回折測定の結果を示すように、結晶領域のMg<sub>2</sub>Niは水素固溶領域Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub>になっていることが分かる。なお、粉末X線回折では非結晶領域がバックグラウンドとして現われるため、材料1中に水素がどの程度吸蔵されたかは分からぬ。

【0035】図4にアルゴンガス雰囲気中（水素分圧ゼロ）での材料1の熱重量分析結果を示す。比較として、通常の結晶性のMg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub>の熱重量分析結果も示す。

【0036】図示のとおり、両材料とも昇温にともない重量が軽くなり、水素が放出されていることが分かる。水素の放出開始温度は両材料とも170 °Cと同じだが、微細構造を有する材料1（本発明）の水素放出量は1.6 mass%と、比較材料の0.3 mass%に比べ5倍以上も増加している。

【0037】そこで、結晶領域のMg<sub>2</sub>Niが水素固溶領域Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub>（0.3 mass%）になっていることと、結晶領域と非結晶領域との体積分率とを考慮し、非結晶領域の水素固溶量を計算すると、非結晶領域には4 mass%もの多量な水素が固溶していると認められる。

【0038】このことにより、Mg<sub>2</sub>Niを出発原料とし、Mg<sub>2</sub>Ni結晶領域とMg<sub>2</sub>Ni組成の非結晶領域とにナノメートルレベルで微細構造化した複合材料（材料1）は、通常の結晶性のMg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub>と比較して、その水素放出開始温度は変化しないが、水素固溶量が5倍以上も増大することが明らかになった。

【0039】<実施例2>第2実施材料は、Mg<sub>2</sub>NiとNiを出発原料とし、Mg<sub>2</sub>Ni結晶領域、Ni結晶領域（残留Ni）、Mg<sub>2</sub>Ni組成の非結晶領域、及びMgNi組成の非晶質領域がナノメートル・スケールで微細構造化した複合材料である。あわせて材料の水素化特性を調べている。

【0040】公知の水素吸蔵合金であるMg<sub>2</sub>Niと純NiをNi量を違えて所定量混合し、実施例1における材料1の製造の場合と同様、20hのミリング処理を施した。

【0041】得られた各複合材料（以下、材料2群。）の透過型電子顕微鏡視野での構造模式図を図5に示す。ここで、（a）がMg-33at.%Ni（材料1）、（b）がMg-38at.%Ni（材料2）、（c）がMg-43at.%Ni（材料2）、及び（d）がMg-50at.%Ni（材料2）である。

【0042】また、各材料についての粉末X線回折測定の結果を図6に示す。

【0043】図5にみられるように、材料2群をMg-x at.%Niと表示したときのNi量が33 < x < 67の場合、（a）【実施例1と同じ】、（b）、（c）及び（d）のいずれにおいても、結晶領域として3～15ナノメートルの粒径を持つMg<sub>2</sub>Ni、及び非結晶領域としてMg<sub>2</sub>Ni結晶を取り囲む2～3ナノメートルの幅を持つMg<sub>2</sub>Ni組成の準安定相が形成されている。また、（b）、（c）及び（d）については残留NiとMgNi非晶質領域（マトリックス）が形成される。

【0044】なお、非晶質領域は粉末X線回折測定においてブロードなピーク、いわゆるハローパターンを示す。x=50、つまりMg:Ni=1:1の時には、若干の残留したNiを除きハローパターンのみであり、この組成では概ね単一領域（単相）の非晶質MgNiとなることが分かる。よって、Ni量が33 < x < 67の場合の非晶質領域

(マトリックス) は、非晶質MgNiである。

【0045】そこで、材料2群のそれぞれを1 MPa の水素ガス中、80°Cで保持し、水素を吸蔵させた。

【0046】図7にアルゴンガス雰囲気中(水素分圧ゼロ)での材料2群のそれぞれの熱重量分析結果を示す。比較として、Mg-33at.%Ni(材料1)の熱重量分析結果も示す。

【0047】図示のとおり、各材料とも昇温にともない重量が軽くなり、水素が放出されていることが分かる。ここで注目すべきは、Ni量の増加に従い水素放出開始温度が徐々に低下していること、水素放出量つまり水素固溶量が増大していることである。Ni量が50at.%に近づくと、水素放出の開始温度は、通常の結晶性のMg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub>に比べて170°Cから90°Cと、80°Cも低温化していることが分かる。水素固溶量は、通常の結晶性のMg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub>に比べて0.3 mass%から2.2 mass%と、7倍以上も増加していることが分かる。非晶質MgNi単相では、水素固溶量は2.2mass%である。

【0048】このことにより、Mg<sub>2</sub>NiとNiを出発原料とし、Mg<sub>2</sub>Ni結晶領域、Ni結晶領域(残留Ni)、Mg<sub>2</sub>Ni組成の非結晶領域、及びMgNi組成の非晶質領域がナノメートル・スケールで微細構造化した複合材料(材料2群)は、通常の結晶性のMg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub>と比較して、その水素放出開始温度が80°Cも低下して90°Cから始まり、水素固溶量が7倍以上も増大することが明らかになった。

【0049】<実施例3>第3実施例材料は、LaNi<sub>5</sub>とMg<sub>2</sub>Niを出発原料とし、LaNi<sub>5</sub>及び実施例1で示したMg<sub>2</sub>Ni結晶領域とMg<sub>2</sub>Ni組成の非結晶領域、加えてLa-Ni-Mgの非晶質領域とにナノメートル・スケールで微細構造化した複合材料である。あわせて材料の水素化特性を調べている。

【0050】公知の水素吸蔵合金であるLaNi<sub>5</sub>とMg<sub>2</sub>Niを量比を変えて混合し、実施例1における材料1の製造の場合と同様、20hのミリング処理を施した。

【0051】得られた複合材料(以下、材料3群。)の透過型電子顕微鏡視野での構造模式図を図8に示す。ここで、(a)がLaNi<sub>5</sub>:Mg<sub>2</sub>Ni=3:7、(b)がLaNi<sub>5</sub>:Mg<sub>2</sub>Ni=7:3、及び(c)がLaNi<sub>5</sub>:Mg<sub>2</sub>Ni=9:1である。

【0052】また、各材料についての粉末X線回折測定の結果を図9に示す。

【0053】図8にみられるように、LaNi<sub>5</sub>と、実施例1で示したMg<sub>2</sub>Niの結晶領域とMg<sub>2</sub>Ni組成の非結晶領域、加えてLa-Ni-Mgの非晶質領域(マトリックス)が存在する。このLa-Ni-Mg(マトリックス)は、LaNi<sub>5</sub>とMg<sub>2</sub>Niとがミリング処理により固相反応して生成したものであり、組成はLaNi<sub>5</sub>とMg<sub>2</sub>Niの混合割合によって変わってくる。また、LaNi<sub>5</sub>の混合割合が多くなるに従い、この非晶質領域が増加する。図9に示す粉末X線回折測定結果からも、LaNi<sub>5</sub>の混合割合が多いほどブロードな

ハローパターンが成長しており、非晶質領域が増加していることがわかる。

【0054】そこで、材料2群のそれぞれを1 MPa の水素ガス中、80°Cで保持し、水素を吸蔵させた。

【0055】図10にアルゴンガス雰囲気中(水素分圧ゼロ)での材料3群のそれぞれの熱重量分析結果を示す。

【0056】図示のとおり、各材料とも昇温にともない重量が軽くなり、水素が放出されていることが分かる。ここで注目すべきは、混合割合がLaNi<sub>5</sub>:Mg<sub>2</sub>Ni=7:

10付近で、70°Cから水素放出をしていること、また、水素放出量つまり水素固溶量が増大していることである。この場合、水素放出の開始温度は通常の結晶性のMg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub>の170°Cから100°Cも低温化していることが分かる。水素固溶量は、通常の結晶性のMg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub>に比べて0.3 mass%から1.6 mass%と、5倍以上も増加していることが分かる。

【0057】このことにより、LaNi<sub>5</sub>とMg<sub>2</sub>Niを出発原料とし、LaNi<sub>5</sub>及び実施例1で示したMg<sub>2</sub>Ni結晶領域とMg<sub>2</sub>Ni組成の非結晶領域、加えてLa-Ni-Mgの非晶質領域とにナノメートル・スケールで微細構造化した複合材料(材料3群)は、通常の結晶性のMg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub>と比較して、その水素放出開始温度が100°Cも低下して70°Cから始まり、水素固溶量が5倍以上も増大することが明らかになった。

【0058】なお、上記の各実施例ではMg<sub>2</sub>Ni、Mg<sub>2</sub>NiとNi、Mg<sub>2</sub>NiとLaNi<sub>5</sub>をそれぞれ出発原料に用いたが、本発明はこれらの出発原料に限定されるものではない。

【0059】すなわち、出発原料は、Mg-Ni系合金(第1の水素吸蔵合金)と、ミッショメタルを含む稀土類-Ni系合金(第2の水素吸蔵合金)と、Fe、Co、Ni及びCuからなる群から選ばれる一又は複数の遷移金属元素とを種々に組合せたものが考慮される。

#### 【0060】

**【発明の効果】**本発明は以上の構成よりなるものであり、これによれば、水素吸蔵合金からなる結晶領域と、それを取り囲むマグネシウムを含んだ水素吸蔵合金からなる非結晶領域とを、ナノメートル・スケールで微細構造化することにより、従来のマグネシウムを含む水素吸蔵合金に比べて水素の放出開始温度が低く、かつ水素固溶量が多いマグネシウム系水素吸蔵複合材料が得られる。

【0061】すなわち、従来的には、マグネシウムを含んだ水素吸蔵合金の水素化物相を利用しようとすると、250°C以上でなければならなかった。水素固溶相を利用すると、170°Cで水9の吸蔵・放出が可能であるが、例えばMg<sub>2</sub>Niの水素固溶相で0.3 mass%とその量が非常に少なく、実用的ではなかった。これに対して、本発明によれば、実施例2で例えれば、2 mass%以上もの多量の水素を固溶することができ、かつ固溶した水素を100°Cで放出することができる。

【0062】また、本発明材料は、結晶領域と非結晶領域が整合性を持ったナノメートル・スケールの微細構造を有するように構造制御（界面制御を含む）されることにより、その水素化特性の発現機構において、結晶領域が“水素吸蔵・放出反応を促進する機能”を担い、非晶質構造化したマトリックス含む非結晶領域が“高容量な水素吸蔵（固溶）機能”を担うという特徴があり、この種の材料設計及び開発において極めて有益な効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施例材料（材料1）の構造模式図である。

【図2】同じく示差熱分析結果を示すデータプロットである。

【図3】水素化後の実施例材料（材料1）の粉末X線回\*

\* 折測定結果を示すX線回折チャートである。

【図4】同じくアルゴンガス雰囲気中（水素分圧ゼロ）での熱重量分析結果を示すデータプロットである。

【図5】第2実施例材料（材料2群）の構造模式図である。

【図6】水素化後の実施例材料（材料2群）の粉末X線回折測定結果を示すX線回折チャートである。

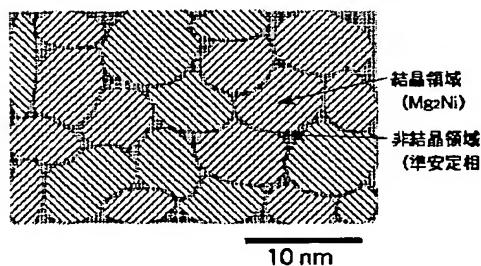
【図7】同じくアルゴンガス雰囲気中（水素分圧ゼロ）での熱重量分析結果を示すデータプロットである。

【図8】第3実施例材料（材料3群）の構造模式図である。

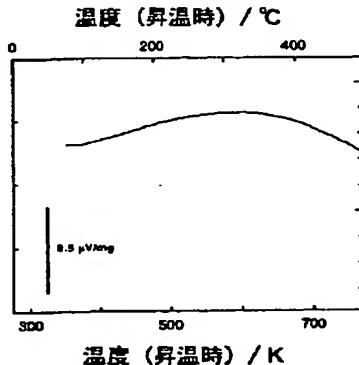
【図9】水素化後の実施例材料（材料3群）の粉末X線回折測定結果を示すX線回折チャートである。

【図10】同じくアルゴンガス雰囲気中（水素分圧ゼロ）での熱重量分析結果を示すデータプロットである。

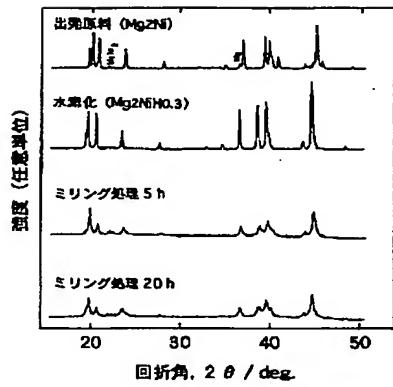
【図1】



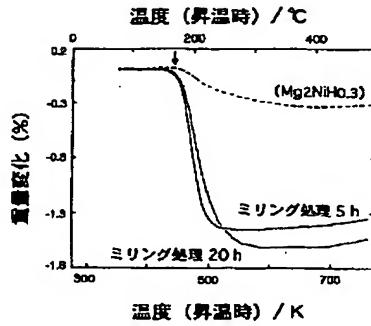
【図2】



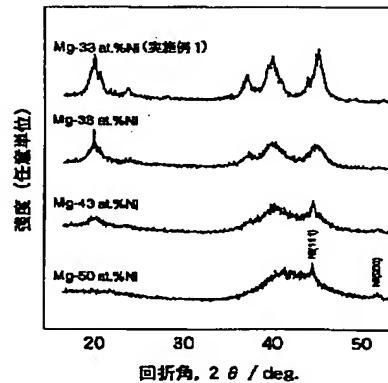
【図3】



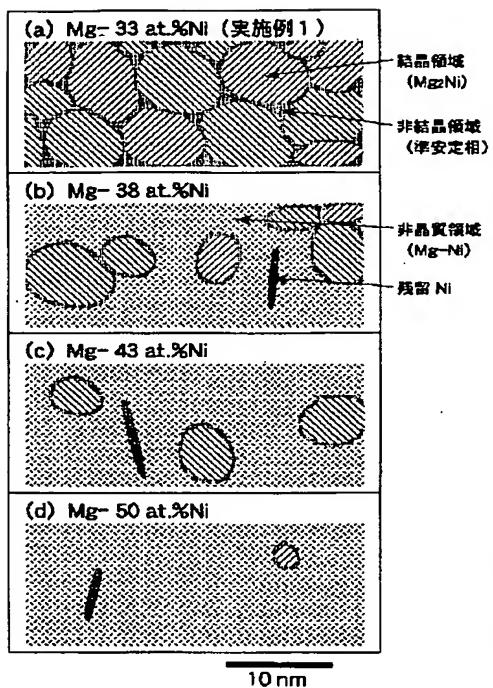
【図4】



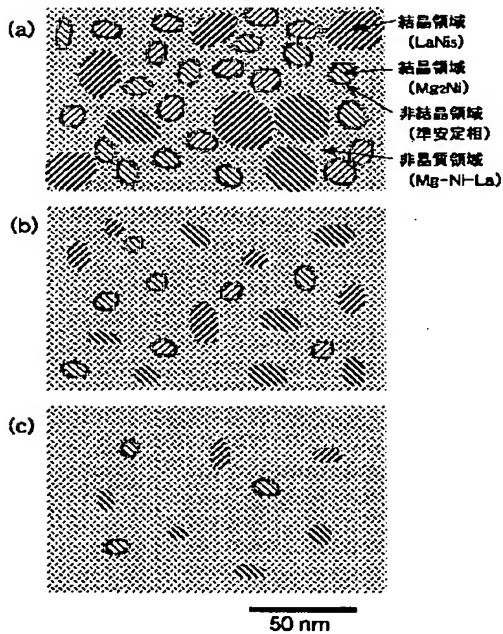
【図6】



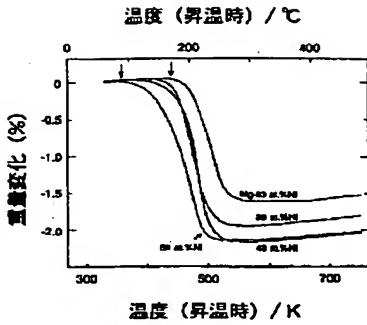
【図5】



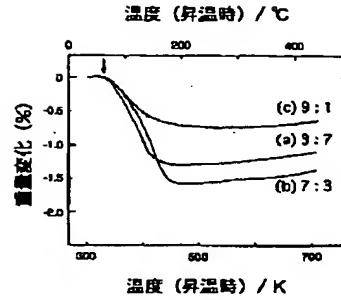
【図8】



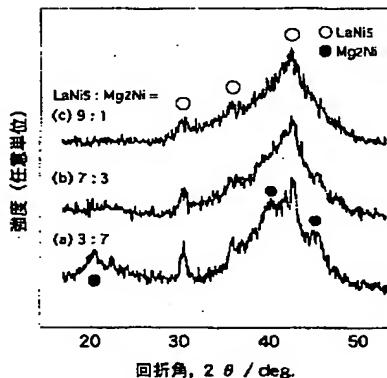
【図7】



【図10】



【図9】



## フロントページの続き

(71)出願人 597129573  
折茂 慎一  
広島県東広島市鏡山2-360 ががら第2  
官舎2-306号

(71)出願人 597162905  
宗廣 修興  
広島県三原市中之町2029-1

(72)発明者 藤井 博信  
広島県東広島市高屋高美が丘5丁目2-2  
-606

(72)発明者 折茂 慎一  
広島県東広島市鏡山2-360 ががら第2  
官舎2-306号

(72)発明者 宗廣 修興  
広島県三原市中之町2029-1

(72)発明者 樋口 浩一  
広島県広島市中区昭和町8-6-405

(72)発明者 舟木 敬二  
広島県福山市本庄町中1-16-21-102

(72)発明者 山本 研一  
広島県東広島市高屋町中島1088-1 チー  
307